

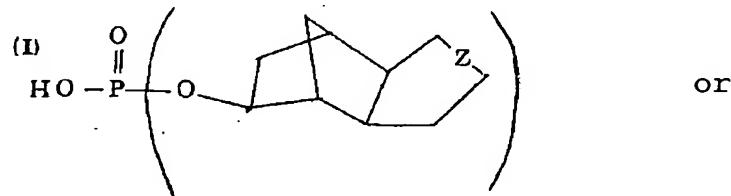
Japanese Patent Publication No. 10124/1974

(JP-49-10124B)

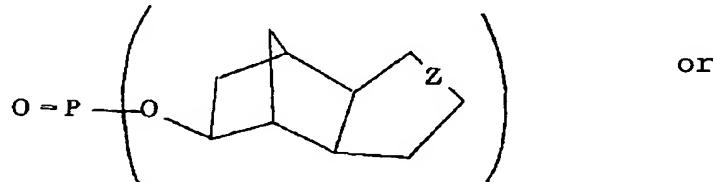
What is claimed:

1. A lubricating oil composition comprising a lubricatable-viscous oil and a secondary- or tertiary-phosphate or phosphite of a tricyclic alcohol represented by the following formulae;

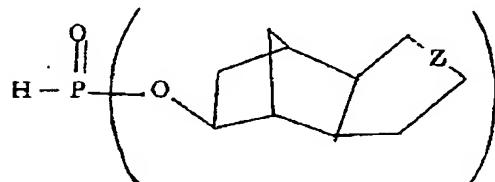
Formula (I)



Formula (II)



Formula (III)



wherein Z represents a single bond or a double bond.

⑤ Int. Cl.  
 C 10 m 1/46  
 C 07 f 9/08  
 C 10 m 3/40

⑥ 日本分類  
 18 E 21  
 16 D 5  
 13(9) B 21  
 54 B 101  
 12 C 201

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭49-10124

# 特許公報

⑨ 公告 昭和49年(1974)3月8日

発明の数 1

(全6頁)

I

## ⑩ 潤滑油組成物

⑪ 特 願 昭45-55718  
 ⑫ 出 願 昭45(1970)6月26日  
 ⑬ 発明者 和泉嘉一  
 東京都新宿区下落合2の805  
 同 佐藤信征  
 船橋市八木が谷町698の129  
 ⑭ 出願人 花王石鹼株式会社  
 東京都中央区日本橋馬喰町2の1-10 または  
 の5  
 ⑮ 代理人 弁理士 古谷馨

## 発明の詳細な説明

本発明は新規な特殊有機りん酸または亜りん酸エステルを含有せる潤滑油組成物に関するものである。特に本発明は高荷重、高摩擦熱に曝されるギヤー油、極圧ターピン油またはトルクコンバータ油の極圧性を改良した添加剤組成物に関するものである。

従来この目的に使用される化合物、即ちいわゆる極圧剤としては、塩素系化合物、いおう系化合物またはりん系化合物があるが特にトリクロレジルフオスファート、トリクロレジルフオスファイトまたはジアルキルジチオりん酸エステルの金属塩などのりん系化合物が多く用いられている。しかしながら、これら公知の極圧剤は潤滑の対象となる金属の種類によっては腐食や変色を生じたり、摩擦係数を低下させて摩耗を減らす作用能力を失つたりする。

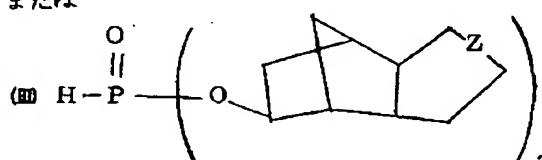
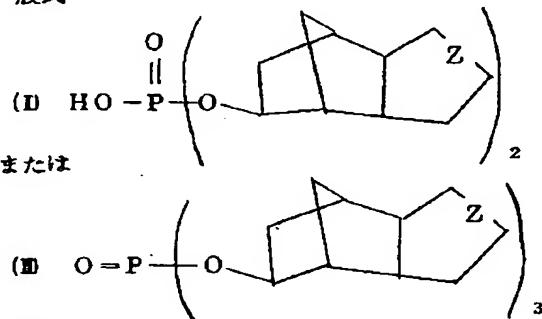
本発明者は上述の問題を解決すべく鋭意研究の結果、特殊な環状アルコールのりん酸エステルまたは亜りん酸エステルが有効な極圧剤であることを見出し本発明を完成するに至った。

従つて本発明の目的は特に極圧剤として有効な新規なりん系化合物を含む潤滑油組成物を提供することにある。即ち本発明によれば、潤滑粘度を

2

有する油と、次の一般式を有する三環性アルコールの第2級あるいは第3級りん酸エステルまたは亜りん酸エステルとを含む潤滑油組成物を得ることができる。

## 5 一般式



20 (ここでZは単結合または二重結合である。)

上記一般式の化合物について更に詳述すれば、次の通りである。

### (1) (I)式においてZが単結合の場合

りん酸水素ビス(exo-トリメチレンノルボニル-2-exo)

### (2) (I)式においてZが二重結合の場合

りん酸水素ビス(2・3-ジヒドロ-exo-ジシクロヘキサジエニル-2-exo)

### (3) (II)式においてZが単結合の場合

りん酸トリス(exo-トリメチレンノルボニル-2-exo)

### (4) (III)式においてZが二重結合の場合

りん酸トリス(2・3-ジヒドロ-exo-ジシクロヘキサジエニル-2-exo)

### (5) (IV)式においてZが単結合の場合

亜りん酸水素ビス(exo-トリメチレンノル

## ボニル-(2-exo)

(6) (回式において乙が二重結合の場合)

亜りん酸水素ビス(2・3-ジヒドロ-exo  
-ジシクロベンタジエニ  
ル-(2)-exo) 5

これらの化合物はいずれも新規な化合物であつて次のようにして製造される。

(1) りん酸水素ビス(exo-トリメチレンノルボ  
ルニル-(2-exo)):

2-exo-ヒドロキシ-exo-トリメチレンノルボルナンをりん酸によつて直接に脱水エステル化することによつて得られる。この際存在するりん酸ないし中間に生成した酸性りん酸エステル類あるいはまた最終生成物であるりん酸水素ビス(exo-トリメチレンノルボルニル-(2)-exo)自体がプロトンを供給し自ら触媒として作用するので、硫酸、スルホン酸または金属などのいわゆるエステル化触媒を添加する必要はなく、両者を加熱反応せしめるだけで目的化合物を高収率で製造することができる。両者のモル比に関係なく $100^{\circ}\sim 210^{\circ}\text{C}$ で反応せしめると目的化合物のみ得られる。

(2) りん酸水素ビス(2・3-ジヒドロ-exo-  
ジシクロベンタジエニル-(2)-exo):

end-ジシクロベンタジエン2モルをりん酸1モルに付加反応( $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ )せしめることにより製造することができる。

(3) りん酸トリス(exo-トリメチレンノルボル  
ニル-(2)-exo)および

(4) りん酸トリス(2・3-ジヒドロ-exo-ジ  
シクロベンタジエニル-(2)-exo):

ビリジンまたはキノリンのような窒素原子を環の一員として含む異筋環式芳香族第三級アミンの1種またはそれらの2種以上の混合物の存在下で2-exo-ヒドロキシ-exo-トリメチレンノルボルナンまたは2-exo-ヒドロシ-2・3-ジヒドロ-exo-ジシクロベンタジエンとオキシハロゲン化りんとを溶媒の存在または不存在下に反応せしめることによつて製造することができる。

(5) 亜りん酸水素ビス(exo-トリメチレンノル

ボニル-(2)-exo)およ  
び

亜りん酸水素ビス(2・3-ジヒドロ-exo-  
ジシクロベンタジエニ  
ル-(2)-exo)

不活性溶媒中で2-exo-ヒドロキシ-exo-トリメチレンノルボルナンまたは2-exo-ヒドロキシ-2・3-ジヒドロ-exo-トリメチレンノルボルナンと三ハロゲン化りんとを $-5^{\circ}\text{C}$ ないし $20^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で反応せしめることによつて製造することができる。

これらの化合物の1種または2種以上の混合物を潤滑粘度を有する油にその0.2ないし50重量%含有せしめる。

本発明において用いられる潤滑油には石油系炭化水素、石炭製品から誘導される炭化水素および合成潤滑油基油が含まれる。

合成潤滑油にはアジピン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマール酸またはフタール酸のようなジカルボン酸と2-エチルヘキシルアルコールのような側鎖を有する一価アルコールとのエステルまたは上記ジカルボン酸とエチレングリコールのようなジオールとの低重合ポリエステルで末端の封鎖されたもの、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼンのようなモノアルキルベンゼン、n-ノニル・2-エチルヘキシルベンゼンのようなジアルキルベンゼン、ブロビレンやブチレンのようなアルキレンの重合体、ポリブロビレングリコールのようなポリグリコール、ビス(P-フェノキシフェニル)エーテルのようなポリフェニルエーテル、テトラ2-エチルヘキシルシリケートやヘキサ2-エチルブトキシジロキサンのようなシリケートエステル、ジメチルシリコーン油やフェニル・メチルシリコン油のようなシリコーン油などが含まれる。これらの基油は単独でもまた混和性を有する場合は2種以上の混合物であつてもよい。

本発明の組成物はペアリングとして実用的な多くの種類の金属間の潤滑にも、それを腐食や変色せしめることなく、摩擦を低下せしめることができ、かつ抗酸化性にすぐれている。

次に本発明を実施例をもつて詳述する。

## 実施例

下記の試料を含有する本発明組成物及び他の添

加剤を含有する組成物について、摩擦係数、腐食性および抗酸化性を試験した。

- (1) 試料 1 りん酸トリス(exo-トリメチレンノルボルニル-(2)-exo) ((I)、Z=単結合)  
 試料 2 りん酸水素ビス(exo-トリメチレンノルボルニル-(2)-exo) ((I)、Z=単結合)  
 試料 3 試料1 40重量%+試料2 60重量%  
 試料 4 りん酸トリス(2・3-ジヒドロ-exo-ジシクロペンタジエニル-(2)-exo) ((I)、Z=二重結合)  
 試料 5 りん酸水素ビス(2・3-ジヒドロ-exo-ジシクロペンタジエニル-(2)-exo) ((I)、Z=二重結合)  
 試料 6 試料4 40重量%+試料5 60重量%  
 試料 7 亜りん酸水素ビス(exo-トリメチレンノルボルニル-(2)-exo) ((I)、Z=単結合)  
 試料 8 亜りん酸水素(2・3-ジヒドロ-

exo-ジシクロペンタジエニル-(2)-exo) ((I)、Z=二重結合)

(2) 摩擦係数

試料をケロシンに所定濃度になるように溶解し  
 た。ただし難溶なものは室温における上澄み液即ち飽和溶液を用いた。これらの試料油について曾田振子式試験機を用いて摩擦係数を測定した。  
 詳細な試験方法は東京帝国大学航空研究所報告第20巻第9冊第276頁(昭和18年12月)に書かれているが、原理は、4個のペアリングボール(合金鋼、JIS B 1501)を2個づつ相接するように水平に固定し、この上に振子の軸となるピンをわたす。振子の振幅の減衰から摩擦係数を求める。  
 ピンの材質は通常工具鋼(SK-3、JIS G 4401)、軸受鋼(SUJ-2、JIS G 4805)などであるが、摩擦係数は潤滑剤との親和性(吸着性)や反応性により変化するので、黄銅、銀、アルミニウム、銅などの通常ブレーンペアリングの材料として使用されているものでつくったピンについても測定した。

試験結果を第1表および第2表に示す。

7

8

第1表 摩擦係数 (10回測定の平均)

添加剤	濃度 (%)	ピンの材質				
		SUJ-2	黄銅	銀	アルミニウム	銅
ブラック(ケロシン)	—	0.44	0.55	0.19	0.56	0.20
トリクレジルfosfエート (比較例)	0.5	0.50	0.34	0.18	0.48	0.19
	1.0	0.42	0.30	0.21	0.49	0.19
トリクレジルfosfアイト (比較例)	0.5	0.53	0.29	0.16	0.48	0.21
	1.0	0.22	0.21	0.25	0.44	0.24
試料1 (実施例)	0.5	0.24	0.21	0.25	0.38	0.22
	1.0	0.22	0.25	0.24	0.36	0.22
試料2 (実施例)	0.5	0.22	0.28	0.21	0.38	0.22
	1.0	0.21	0.20	0.21	0.38	0.23
試料3 (実施例)	0.5	0.28	0.38	0.28	0.37	0.21
	1.0	0.23	0.27	0.25	0.37	0.23
試料4 (実施例)	0.5	0.20	0.34	0.22	0.35	0.19
	1.0	0.25	0.30	0.21	0.38	0.27
試料5 (実施例)	0.5	0.20	0.24	0.24	0.36	0.19
	1.0	0.20	0.24	0.22	0.38	0.20
試料6 (実施例)	0.5	0.20	0.24	0.25	0.39	0.23
	1.0	0.20	0.28	0.25	0.38	0.21
試料7 (実施例)	0.5	0.24	0.28	0.22	0.22	0.22
	1.0	0.22	0.22	0.21	0.38	0.22
試料8 (実施例)	0.5	0.19	0.22	0.25	0.39	0.24
	1.0	0.18	0.24	0.23	0.39	0.23

第2表 摩擦係数 (10回測定の平均) \*

添加剤	添加率(wt%)	0	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0
トリクレジルfosfエート(比較例)	0.35	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
トリクレジルfosfアイト(比較例)	//	0.38	0.30	0.26	0.24	0.26	0.26
試料1(実施例)	//	0.15	0.17	0.18	0.17	0.16	0.16
試料4(実施例)	//	0.21	0.15	0.13	0.15	0.13	0.13
試料8(実施例)	//	0.16	0.13	0.10	0.09	0.09	0.09

\* バラフィン系100ニユーラル油に対し溶解。

9

上表より明らかのように、試料1ないし8はいずれも特に低濃度において、トリクレジルホスフエートまたはトリクレジルホスフアイトに対し同等以上のすぐれた摩擦低下能を有する。

## (3) 腐食性

10

☆ 添加剤を0.5あるいは1.0重量%になるようにケロシンに溶解し、この中に10×30×0.5mmの金属板を入れ90°Cで3hr保ち、変色の状態を調べた。

☆ 試験結果を第3表に示す。

第3表 変色の状態※

添加剤	濃度 (%)	金 屬 板 の 材 質					
		アルミニウム	黄銅	銅	鉛	亜鉛	銀
トリクレジルホスフエート	0.5	2	2	2	4	2	2
(比較例)	1.0	2	2	2	4	2	2
トリクレジルホスフアイト	0.5	2	3	3	4	2	3
(比較例)	1.0	2	3	3	4	2	3
試 料 1	0.5	1	1	1	4	1	1
(実施例)	1.0	1	1	1	4	1	1
試 料 2	0.5	1	2	2	4	1	3
(実施例)	1.0	1	2	2	4	1	4
試 料 3	0.5	1	1	1	3	1	1
(実施例)	1.0	1	1	1	3	1	1
試 料 4	0.5	1	1	3	4	3	3
(実施例)	1.0	1	3	3	4	4	4
試 料 5	0.5	1	1	3	3	1	1
(実施例)	1.0	1	1	3	3	2	2
試 料 6	0.5	1	1	3	3	1	1
(実施例)	1.0	1	1	3	3	1	1
試 料 7	0.5	1	1	3	3	3	1
(実施例)	1.0	1	3	3	3	3	1
試 料 8	0.5	1	3	3	3	1	1
(実施例)	1.0	1	3	3	3	1	1

## ※評価法

- 1: 研磨した金属面と同じで全く変色なし
- 2: 肉眼でやつと認められた変色あるいは面積1%程度の薄い部分的変色
- 3: 肉眼で明らかに認められる変色あるいは面積で5%程度の濃い部分変色
- 4: 下地の金属面が見えない程の濃い変色が

全面積の20%以上を占める。

第3表のデータより、試料1、3および5ないし8はトリクレジルホスフエートおよびトリクレジルホスフアイトよりも金属に対する腐食性が少い。

試料2および4は腐食性の点ではトリクレジルホスフエートおよびトリクレジルホスフアイト

11

12

トとはほぼ同等であるが、摩擦係数を併せ考慮する 滑ガラスビーカーに入れ、鉄片と銅片(60×10  
×0.5 mm)各1枚を酸化触媒として加え、

(4) 抗酸化性  
添加剤を100ニュートラル油に溶解し、この  
100 mlを直径約35 m、長さ約250 mmの滑  
その結果は第4表の通りである。

第4表 抗酸化性 \*

添 加 剂	濃 度 w t%	*粘度 cst 37.78°C		粘 度 増加率 %
		加熱前	加熱後	
なし	0	22.2	47.3	113
りん酸塩	トリクレジルfosfエート (比較例)	0.5 1.0	21.7 21.6	64 88
	試 料 1 (実施例)	0.2 0.5 1.0	21.7 21.7 22.3	77 58 47
亜りん酸塩	試 料 4 (実施例)	5.0 0.5 1.0	21.6 22.1 22.2	23 15 10
	トリクレジルfosfアイト (比較例)	0.5 1.0	21.7 21.5	33 24
	試 料 7 (実施例)	0.5 1.0	22.0 22.1	15 12
試 料 8 (実施例)	0.5 1.0	21.8 21.9	28.1 28.1	29 5

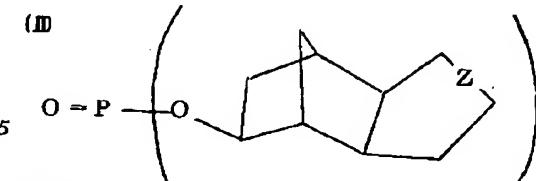
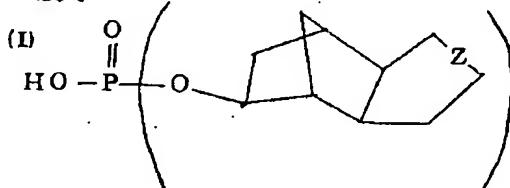
\* JIS K2283による。

第4表のデータは、本発明の各試料のすぐれた  
抗酸化性を示している。

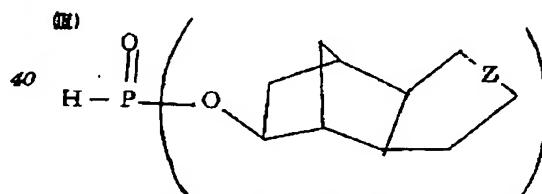
## (5)特許請求の範囲

1 潤滑粘度の油と、次の一般式で表わされる三  
環性アルコールの第2級あるいは第3級りん酸エ<sup>35</sup>  
ステルまたは亜りん酸エステルとを含む潤滑油組  
成物。

一般式



または



(ここで乙は単結合または二重結合を表わす)